Lane Medical Library
STANFORD UNIVERSITY LIBRARY
APR 28 1930
1929

Die Wirkung der U.V.-Strahlen auf den Lebertran und die Öle.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
DER
HOHEN MEDIZINISCHEN FAKULTÄT
DER UNIVERSITÄT GIESSEN

Vorgelegt von

SAIB RAGIB
aus Konia.

GIESSEN 1929
Druckerei Justus Christ, Gießen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA40154005_0124

Die Wirkung der U.V.-Strahlen auf den Lebertran und die Öle.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
DER
HOHEN MEDIZINISCHEN FAKULTÄT
DER UNIVERSITÄT GIESSEN

Vorgelegt von

SAIB RAGIB
aus Konia.

GIESSEN 1929
Druckerei Justus Christ, Gießen.

Gedruckt mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät zu Gießen
Referent: Professor Dr. Hans Koeppe

Zugleich veröffentlicht im »Archiv für Kinderheilkunde«
1928, Band 85, Heft 2. Verlag Ferd. Enke, Stuttgart.

Die Wirkung der U. V.-Strahlen und Sonnenstrahlen auf Fette ist in verschiedener Hinsicht untersucht worden. Beim Ranzigwerden der Fette und Öle hatte man angenommen, daß die Ranzigkeit auf einer Spaltung und Oxydation beruhe, dafür ist aber Luft, Licht und Feuchtigkeit notwendig. Im Bezug auf die Rolle der Feuchtigkeit hat man ganz verschiedene Meinungen geäußert. O. Keller schreibt im »Handbuch der praktischen Pharmazie«: »alle Fette erleiden unter der gleichzeitigen Einwirkung von Luft und Licht bei Gegenwart auch nur geringer Spuren von Feuchtigkeit Veränderungen, die sich entweder durch das Eintreten einer sauren Reaktion oder durch die Entwicklung eines eigenartigen unangenehm riechenden, stechenden Geruches und scharfen Geschmackes — Ranzigwerden — oder beides zusammen kennzeichnen«. Die riechenden Stoffe, Aldehyde und Ketone entstehen nach O. Keller [1] »vermutlich nach teilweiser Verseifung der Fette unter dem Einfluß von Feuchtigkeit durch Oxydation besonders des Glyzerins, die durch die Lichteinwirkung begünstigt wird«. Dagegen schreibt A. Bömer [2] nach Tschirsch und Barban, »das wesentliche Kennzeichen des Ranzigwerdens der Fette und Öle besteht vielmehr in der Autoxydation der ungesättigten Fettsäuren — — —«. Wie wir von den Untersuchungen Neubergs und Tschirsch und Barbans wissen, wirken die Sonnenstrahlen, noch mehr die U.V.-Strahlen, sowohl auf Glyzerin oxydierend als auch auf die ungesättigten Fettsäuren, diese in Aldehyde und Ketone spaltend. Deshalb ist es sehr wahrscheinlich, daß beim Ranzigwerden der Fette die beiden eine Rolle spielen. Wenn O. Keller angibt, »trockene Fette werden weder durch Licht allein bei Luftabschluß noch durch Luftsauerstoff bei Ausschluß des Lichtes ranzig«, so ist noch nicht bewiesen, daß nicht doch ohne geringe Spuren von Feuchtigkeit Licht und Sauerstoff die Fette ranzig machen können. ⟨Dissertation von Ritsert, 1890 Bern,⟩

In den letzten Jahren hat man sich in Zusammenhang mit der Photoaktivität der Öle und anderer organisch photoaktiven Substanzen mit der Wirkung der Strahlen unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd und anderer organischen Peroxyde beschäftigt ⟨Takahashi, Drumond, Beck, Adam, Harthausen, Vollmer,

Serebeijski, Haffner und Pulewka, Schimkus). In allen diesen Arbeiten hat man die Bildung eines organischen Peroxydes oder Ozonids vermutet. Haffner [3] und seine Schüler haben sich noch mehr für das Entstehen von lipoider Peroxyde und Vollmer für H_2O_2 ausgesprochen. Es ist ja bekannt, daß das H_2O_2 an sich die photographische Platte zu schwärzen vermag.

T. Swenson, Jak. Möllerström [4] sind auch zum selben Schluß gekommen wie Vollmer. Sie konnten durch Ozonisierung der Öle Photoaktivität derselben erzeugen, wie man durch Belichten der Öle es beobachtete. Aus dem Grunde nehmen sie die Bildung eines Ozonides als Ursache an.

Krizeneky-Ponomarenko [5] äußern sich im Vollmerschen Sinne, daß die Photoaktivität ihren Ursprung in der Bildung von Peroxyden und Ozoniden hat, durch deren Zersetzung entstandener Sauerstoff mit Luftfeuchtigkeit das Wasserstoffsuperoxyd bildet. Nach Stritesky [6] ist der flüchtige, photoaktive Stoff allem Anschein nach Ozon.

Aus dieser Zusammensetzung sieht man, daß man hier auch noch keine klare Erklärung erreicht hat.

Koeppe [7] hatte durch die Blutkörperchen-Hämolysen-Methode festgestellt, daß Öle das Blutkörperchen zu verfärben vermögen, und durch die mit U.V.-Strahlen bestrahlten Öle dieser Vorgang beschleunigt wird. Er machte dafür die vorhandene oder durch Bestrahlung entstandene Säure verantwortlich, welche eine Schädigung der Blutkörperchenhülle bewirkt. Von den säurehaltigen und nicht aktiven Ölen ausgehend, konnte er die Vermehrung der Säure beweisen, außerdem konnte er die Säure nachweisen, indem er das bestrahlte Öl mit physiol. Kochsalzlösung durchschüttelte und im Scheidetrichter trennte, die NaCl-Lösung reagierte sauer und verfärbte die Blutkörperchen.

Obwohl die Säurebildung in Ölen durch Bestrahlung bei allen diesen erwähnten Vorgängen ein wichtiger Fingerzeig war, wurde der Säurebildung durch U.V.-Strahlen keine weitere quantitative Berücksichtigung zuteil. Bei seinen Untersuchungen fand Hess [8] die Jodzahl im Öle durch Bestrahlung verringert, obgleich die Gesamtazidität um einen geringen Betrag zunahm. Vollmer [9] hatte auch die sauere Natur des wässerigen Lebertranextraktes festgestellt. Er fand für einen Fall ($p_h = 3{,}2$.) B. Schimkus [10] hat

bei seinen Untersuchungen die Wirkung der entstandenen Säure durch Sodazusatz umgangen.

Trotzdem also mehrfach schon Säurebildung unter dem Einfluß der U. V.-Strahlen beobachtet worden ist, wurde dieser Vorgang bisher nicht eingehend untersucht. Koeppe hat ⟨3. Mitteilung Arch. f. Kinderheilk.⟩ einige Gesichtspunkte über dieses Vermögen der U. V.-Strahlen erörtert. Ich bekam daraufhin die Aufgabe, zu untersuchen, ob die unter U. V.-Bestrahlung eintretende Säurebildung sich chemisch einwandfrei nachweisen ließe.

Zu einem chemischen Nachweis von Säure in Öl ist in erster Linie eine Titrationsmethode nötig, von der alle verschiedenen Stufen und Zustände bekannt waren. Nach Ausprobieren der bekannten Methoden habe ich eine solche ziemlich sichere Methode ausgearbeitet. Mit dieser Methode konnte ich nun die Säurebildung quantitativ nach den verschiedenen Gesichtspunkten: 1. Bestrahlungsdauer, 2. Temperatur, 3. Größe der bestrahlten Fläche, 4. Katalysator, 5. Wirkung der verschiedenen Brenner, untersuchen. Als Untersuchungsobjekt wurde Lebertran gewählt, trotzdem dieser doch als sehr unzuverlässig in seinem Verhalten zu U. V.-Strahlen bekannt ist. Die Gründe hierfür sind in Koeppe's 8. Mitteilung auseinandergesetzt. Als Vergleichsöl wurde Sesamöl in die Reihe der Versuche eingezogen, und um eine klare und einfache Arbeitsmöglichkeit zu schaffen, habe ich auch chemisch reine Ölsäure und Triolein bestrahlt. Es war mir leider nicht möglich, außer der Titrationsmethode noch andere chemische Methoden ⟨Jodometrie, Refraktometrie etc.⟩ zur Kontrolle und Vergleich heranzuziehen.

Titrationsmethode.

Es war zuerst nötig, ein Lösungsmittel zu finden, worin man den Lebertran vor und nach der Bestrahlung genau titrieren kann. Der Lebertran ist bei Zimmertemperatur in absol. Alkohol sehr wenig, dagegen in Äther sehr gut löslich. Deshalb versuchte ich anfangs 5 ccm Lebertran in 20 ccm Äther und etwas Alkoholzusatz mit $\frac{n}{10}$ alkoh. Kalilauge unter Benützung von Phenolphtalein als Indikator zu titrieren. Die Resultate waren sehr schlecht, den Endpunkt kann man schwer feststellen. Dann bin ich zu der im »Handbuch der physiol. und path. chemischen Analyse von H. Seyler, 4. Auflage 1924«, empfohlenen Methode übergegangen. 5 ccm Lebertran

wurde in 20 ccm absol. Akohol unter Erwärmen gelöst und zu titrieren versucht; nach kurzer Zeit kühlte sich die Lösung ab, schnell schied wieder der Lebertran aus; deswegen stimmten die Resultate wieder nicht überein. Nach dieser Erfahrung bin ich wieder zur Ätheralkoholmischung zurückgekommen. 5 ccm Lebertran in 20 ccm von einer Mischung 50 % Äther und 50 % Akohol gelöst. Solange der Lebertran nicht lange bestrahlt worden war, konnte ich sehr gute Resultate erhalten, aber bei steigender Säurekonzentration fiel ein im Alkohol schwer lösliches Produkt aus. Man mußte nach dem »Deutschen Arzneibuch« und nach Bömer weiter von der Mischung zusetzen, um alles in Lösung zu erhalten. Das wurde aber zu kostspielig. Weiterer Zusatz von 10 ccm von der Mischung reichte, um die ausgefallenen Trübungen zu klären. Auch mit weiterem Zusatz von 10 ccm absol. Alkohol konnte ich das erreichen. Äther war aber das beste Mittel, um eine klare Lösung zu schaffen. Auf Grund dieser Erfahrungen kam ich zu dem Schluß, daß die Mischung von 75 % Äther und 25 % absol. Alkohol das beste Lösungsmittel sei, wenn es sich für Titration brauchbar erweisen sollte.

Es gelang mir, mit dieser Mischung sehr genau übereinstimmende Resultate zu erhalten. Als Neutralisationspunkt ist das Eintreten einer Rosafärbung angenommen, auf eine nachträgliche Entfärbung, die sowohl durch die Kohlensäure der Luft, als auch durch Glyzeridverseifung verursacht werden kann, ist keine Rücksicht genommen. Es wurde möglichst schnell titriert, tropfenweise Lauge zugesetzt. Immer störte die Violettfärbung des Indikators: Nämlich nach einer bis anderthalber Stunde Bestrahlung des Lebertrans trat später bei der Titration eine gelbe Verfärbung ein, die bei noch länger bestrahltem Lebertran bei der Titration noch stärker wurde. Dadurch wurde die Violettfärbung des Phenolphtaleins ins Rot überschlagen, und der Endpunkt war schwer zu erkennen. Aber eine deutliche Rotfärbung, die ganz kurz bestehen bleibt, wurde immer als Endpunkt anerkannt. Nachdem dieses Moment erkannt war, konnten durch Übung doch übereinstimmende genaue Ablesungen erreicht werden.

Worauf diese gelbe Färbung beruht, darüber kann man nichts Genaueres sagen. Hess hat auch diese Farbänderung beobachtet, als er dem bestrahlten, wässerigen Lebertranextrakt Lauge zusetzte, wie nachher von Vollmer bei den meisten photoaktiven Substanzen ihr weiteres Vorkommen festgestellt wurde.

Ob diese Farbenerscheinung die Reaktion auf die ‹OH-› Gruppe bei den aromatischen Verbindungen ist, muß noch festgestellt werden. Es ist aber zu beachten, daß alle Öle und verschiedenen Säfte diese Farbenreaktion zeigen. Ihre wässerigen Extrakte verhalten sich ganz verschieden, manche positiv, manche negativ. Nach Vollmers Feststellung besteht zwischen den diese Reaktion verursachenden und Photoaktivität veranlassenden Substanzen keine Identität. Von den stark photoaktiven Substanzen geben H_2O_2 und Äther keine Reaktion. Die Vermutung von Vollmer, daß diese Stoffe Farbstoffe seien und an Tierkohle absorbiert werden können, stimmt soweit mit meiner Vermutung überein, daß es sich hier um die Alkalisalze von aromatischen hydroxydhaltigen Verbindungen handelt, wie Salizylsäurealdehyd. Sie sind selbst nicht gewöhnliche Farbstoffe. Hierbei ist die Frage von theoretischem Interesse, wie die Vermehrung dieser Substanzen bei der Bestrahlung erfolgt. Zweierlei ist möglich, einmal daß die aromatischen Verbindungen oxydiert werden oder als Abbauprodukte der höheren Homologen ‹wie Cholesterin› entstehen. Es ist auch möglich, daß Oxydsäuren oder andere Produkte und ungesättigte Säuren unter der Wirkung von Strahlen sich zu einem zyklischen Ring kondensieren.

Die Bestrahlungsmethode.

Jedesmal bestrahlte ich in vier gleichen, zylindrischen, dick- und hochwandigen Bechergläsern nebeneinander je 5 ccm Lebertran. Sie standen innerhalb eines Kreises, dessen Mittelpunkt der Einfallsort des Lotes ist, das von der Anode der Höhensonne gefällt war, um eine gleichmäßige Wirkung zu erzielen. Bekanntlich ist, wie auch Koeppe festgestellt hat, die Wirkung am positiven Pol am stärksten. Unter dieser Bedingung weichen die vier Proben kaum voneinander ab. Die erste Bestrahlung machte ich bei Zimmertemperatur von 17^0—23^0. Dabei habe ich auf der hölzernen Bestrahlungsfläche in 50 cm Entfernung vom Brenner eine Temperatur von 35^0—44^0 beobachtet. Bei 8^0 Zimmertemperatur war sie bis 27^0—28^0 gestiegen. Es wurde am Anfang die Temperatur auch notiert. Aber nachdem ich festgestellt hatte, daß der Einfluß der Temperatur so gering ist, habe ich darauf nicht mehr Rücksicht genommen, wenn innerhalb kleiner Temperaturschwankungen eine Reihe zu untersuchen war.

Der Einfluß der Bestrahlungsdauer auf die Säurebildung.

Die erste Aufgabe war, das Verhältnis genau festzustellen, wie die Vermehrung der Säure weitergeht. Um das zu studieren, habe ich jedesmal 5 ccm Lebertran verschieden lang bestrahlt und mit $\frac{n}{10}$ KOH titriert. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengefaßt. Vor der Bestrahlung wurde für 5 ccm Lebertran 1,45 ccm verbraucht.

Bei gewöhnlicher Zimmertemperatur 20^0—23^0
auf der Bestrahlungsfläche 37^0—42^0.

Bestrahlungszeit in Min.	0	30	60	90	120	180
Für 5 ccm Lebertran verbrauchte $\frac{n}{10}$ KOH in ccm	1,45	1,55	1,80	1,95	2,10	2,5
Differenz für 30^0	—	0,1	0,25	0,15	0,15	0,2+0,2

Diese Titrationen wurden zweimal gemacht, manchmal mehrmals wiederholt. Ich bekam immer die wenig abweichenden Werte. Die Titrationsfehler waren meistens 0,05 bis höchstens 0,1 ccm. Nach dieser Tabelle steigt die Säurezahl und zwar fast proportional der Bestrahlungsdauer. Die durchschnittliche Säurezunahme für 30 Minuten Bestrahlung entspricht 0,17 $\frac{n}{10}$ KOH, die Abweichungen betragen + 0,08 und — 0,07.

Der Einfluß der Temperatur.

Um zu untersuchen, ob die Temperatur bei der Oxydation der Fette unter der Wirkung der U.V.-Strahlen eine Rolle spielt, habe ich verschiedene Bestrahlungen unter denselben Bedingungen wie oben vorgenommen, aber wenn I. die Bechergläser in Eis gestellt wurden, zeigte die Temperatur keinen deutlichen Einfluß auf die Bildung der sauren Valenzen.

Bei 0^0 im Eis.

Bestrahlungszeit in Min.	0	30	60	120	180
Für 5 ccm Lebertran verbrauchte $\frac{n}{10}$ KOH in ccm	1,45	1,55	1,75	2,03	2,35
Differenz für 30 Min.		0,1	0,2	—	—
„ „ 60 „		—	0,3	0,28	0,32

Um über die weiteren Verhältnisse einen Überblick zu gewinnen, habe ich II. versucht, verschiedene Proben bei 50° zu bestrahlen. Die Bechergläser habe ich ins Wasser gestellt, welches immer durch eine Flamme bei 50° gehalten wurde. Wie bei 0° war hier auch der Einfluß kein großer, aber etwas Steigerung war immer zu beobachten.

Bei 50° Temperatur konstant.

Zeit der Bestrahlung in Min.	0	30	60	120	180
Für 5 ccm verbrauchte $\frac{n}{10}$ KOH in ccm	1,45	1,75	1,95	2,35	2,80
Diff. für 30°		0,3	0,2	—	—
„ „ 60°		0,5		0,45	0,45

Wenn wir in der untenstehenden Tabelle die Differenzen miteinander vergleichen, sehen wir, bei 0° und bei 20°—23° bleibt die Geschwindigkeit der Säurebildung ungefähr konstant, bei 50° wieder konstant, höchstens am Anfang eine leichte Steigerung.

Vergleich der Differenzen für 30′ und 60′.

0°	für 30	0,1		0,20		—		—	
	für 60		0,30		0,28				0,32
20°—23°	für 30	0,1		0,25		0,15	0,15	0,2	0,2
	für 60		0,35			0,3			0,4
50°	für 30	0,3		0,2		—		—	
	für 60		0,5			0,45			0,45

Der Einfluß der Größe der bestrahlten Fläche.

Diesen Einfluß zu untersuchen, habe ich einmal 5 ccm, das andere Mal 10 ccm Lebertran in denselben Bechergläsern bestrahlt. Es zeigte sich dabei, daß die Wirkung der Strahlen von der Größe der bestrahlten Fläche abhängig ist. Es ist ja klar, auf eine größere Fläche fallen eine größere Menge Lichtstrahlen ein, wodurch auch die Wirkung der Strahlen steigt. Die Öle sind ja für die U.V.-Strahlen undurchlässig. Aus diesen Feststellungen kann man schließen, daß diese Veränderung, die Oxydation, die Säurebildung auf der äußeren Fläche geschieht. In folgender Tabelle kann man dies deutlich erkennen. Nebenbei bemerkt, wurde diesmal zwar ein anderer Lebertran verwendet, denn der erste war schon verbraucht. Vor der Bestrahlung verbrauchten 5 ccm dieses Lebertrans 0,7 ccm $\frac{n}{10}$ KOH.

Bei gewöhnlicher Zimmertemperatur.

Bestrahlungszeit in Min.		0	30	60	120	180	360
Für 5 ccm verbrauchte $\frac{n}{10}$ KOH in ccm		0,70	0,80	0,90	1,10	1,55	2,4
Für 10 ccm verbrauchte $\frac{n}{10}$ KOH in ccm		1,47	1,60	1,68	2,00	2,30	2—
Differenz für 60°	für 5 ccm	—	—	2,00	2,00	4,50	8,40 für 3 Std.
	für 10 ccm	—	—	2,10	3,20	0,3	—

Der Verlauf der Wirkung wird noch klarer, wenn man die gesamte Zunahme der Säuremenge für 5 und 10 ccm in der gleichen Zeit ins Auge fast, nämlich man findet unabhängig von dem zur Bestrahlung vorgelegten Lebertran jedesmal annähernd die gleichen Zahlen, 8,5; 8,3. Auch bei weiterer Bestrahlung bis 6 Stunden ergibt sich etwa die doppelte Zahl des bei 3 Stunden Erreichten, also pro Stunde ein ungefähr gleicher Mittelwert 0,85 : 3 = 0,283. Dieser Mittelwert ebenso für sechsstündige Bestrahlung 1,7 : 6 = 0,283, auch für gekochten Lebertran 0,82 : 3 = 0,273, also zum Schluß können wir sagen, daß eine Fläche von doppelter Größe mit demselben Brenner bestrahlt, die doppelte Wirkung zeigt. Die Höhe der vorgelegten Lebertransäule spielt keine Rolle, sie hat keinen merklichen Einfluß auf die Säurebildung.

Die Wirkung der U.V.-Strahlen auf Sesamöl.

Im Vergleich zum Lebertran habe ich auch das Verhalten des Sesamöles unter Bestrahlung bei Zimmertemperatur untersucht. Dabei kam heraus, daß Sesamöl sich nicht so leicht oxydiert und die Vermehrung der Säure nicht so schnell steigt. Aber eine proportionelle Vermehrung ist da. Vor der Bestrahlung verbrauchten 5 ccm Sesamöl nur 0,1 ccm $\frac{n}{10}$ KOH.

Bei Zimmertemperatur.

Bestrahlungszeit in Min.	0	30	60	120	180
Für 5 ccm Sesamöl verbrauchte $\frac{n}{10}$ KOH in ccm	0,1	0,15	0,2	0,3	0,43
Diff. für 30°		0,5	0,05	0,05	—
„ „ 60°		—	—	0,10	0,13

Die Stärke der verschiedenen Brenner der Höhensonne.

Ein wesentlicher Faktor bei Bestrahlungen ist der Brenner. Die bisherigen Bestrahlungen erfolgten mit demselben Brenner, sind also ohne weiteres miteinander vergleichbar. Bestrahlungen mit verschiedenen Brennern sind deshalb zu untersuchen und zu vergleichen. Nach unseren bis jetzt erwähnten Untersuchungen mit Brenner Nr. 222684 erfolgten weitere mit Brenner Nr. 167652, einem alten außer Dienst gesetzten. Diese alte abgenützte Quarzlampe produzierte die gleiche Temperatur. In der Bestrahlungsfläche stand die Temperatur bei 40° bis 42° in Zimmertemperatur genau so, wie es bei dem neuen Brenner der Fall war. Mit diesem alten Brenner wurde derselbe Lebertran unter gleichen Bedingungen bestrahlt. Die entstandene Säuremenge war etwas mehr als die Hälfte von der, die mit dem neuen Quarzbrenner entstanden war.

Für 5 ccm Lebertran.

Bestrahlungszeit in Min.	60	120
Bei Benützung der alten Brenner Zunahme der Säure in ccm	0,12	0,24
Bei Benützung der neuen Brenner Zunahme der Säure	0,20	0,37

Das Verhalten des gekochten Lebertrans bei der Bestrahlung.

Ein wichtiger Punkt dieses Problems lag darin, wie die U.V.-Strahlen die Oxydation, die Säurebildung beschleunigen, ob es nötig war, bei einer photochemischen Spaltungsmöglichkeit auch noch einen Katalysator anzunehmen. Wegen der Herkunft des Lebertrans hatte Koeppe einen organischen Katalysator in Betracht gezogen (vergleiche 3. Mitteilung). Die Verschiedenheit der Säurebildung bei Lebertran und Sesamöl, die wir auch festgestellt haben, ließ auch bei unseren Versuchen an die Wirkung eines Katalysators denken. Wir überlegten: Ist ein organischer Katalysator, Ferement, im Spiele, so kann eine Säurebildung bei Bestrahlung des Lebertrans nicht eintreten, wenn vorher der Katalysator vernichtet wurde. Ein organischer Katalisator ist gewöhnlich durch Hitze zu vernichten. Es wurde daher der Lebertran anderthalb Stunden um 140° erhitzt,

und nachher eine halbe Stunde um 170°. Die Farbe des Lebertrans war dunkelbraun geworden. Vor dem Erhitzen wurden für 5 ccm Lebertran 0,7 ccm $\frac{n}{10}$ KOH verbraucht, nach dem Kochen zeigte der Lebertran einen ganz kleinen Unterschied, der innerhalb der Fehlergrenzen liegt. Es war aber eine geringe Abnahme der Azidität zu erkennen. Der weitere Verlauf ist wie folgt zusammengestellt:

Bei Zimmertemperatur.

Bestrahlungszeit in Min.	0	30	60	120	180	360
Für 5 ccm verbrauchte $\frac{n}{10}$ KOH in ccm	0,68	0,78	0,88	1,12	1,52	2,4
Diff. für 30°		0,1	0,1	—	—	—
Diff. für 60°			—	0,2	0,22	0,4 für 3 Stunden 0,88

Also hat sich der Oxydationsverlauf nicht geändert. In 3 Stunden hat die Säurezahl 0,84 ccm zugenommen, was ich auch bei nichtgekochtem Lebertran gefunden habe. Ich hatte auch bei dem ersten Lebertran beim Kochen die Zunahme der Azidität in 3 Stunden festgestellt, der Gesamtverbrauch war für 5 ccm 0,92 ccm. Unter Berücksichtigung dieser beiden Zahlen müßte man annehmen, daß die verschiedenen Lebertrane mit verschiedenen Säurezahlen ungefähr immer unter denselben Bestrahlungsbedingungen dieselbe Zunahme an sauren Bestandteilen erfahren. Wie weit diese Übereinstimmung geht, kann man noch nicht genau sagen; dafür sind auch weitere Untersuchungen nötig. Aber eines geht aus diesen Untersuchungen hervor, daß hier kein Einfluß von organischen Fermenten in Frage kommt.

Über Chemismus der Säurebildung durch die Wirkung der U.V.-Strahlen in Ölen.

Aus welchen Bestandteilen der Öle bezw. des Lebertrans entstehen diese Säuren? Wie ich in der Einleitung im Zusammenhang mit anderen Problemen bemerkt habe, wurde diese Frage sehr viel erörtert. A. Tschirch und A. Barban haben noch mehr die ungesättigten Fettsäuren verantwortlich gemacht. Bömer erkennt auch ihre Erklärungsversuche an. Ehe ich auf ihre Er-

klärungsformeln eingehe, und die Beschleunigungsgründe der Säurebildung in den verschiedenen Ölen diskutiere, möchte ich noch zu einer Beobachtung einige Worte sagen:

Wenn man nämlich den Lebertran über eine Stunde bestrahlt, sieht man auf der Oberfläche des Öles eine Hautbildung, die in ihren Lücken mikroskopisch erkennbare Kristalle einschließt. Diese Haut erscheint unter dem Mikroskop amorph und löst sich nicht in Ätheralkoholmischung auf. Die Kristalle gehen in die Lösung. Beim Sesamöl kommt nach 4 Stunden Bestrahlung keine Hautbildung zustande. Je länger man den Lebertran bestrahlte, eine desto dickere Schicht bekam man. Als ich Lebertran bis 180° erhitzte, wurde die Farbe des Lebertranes braun, nach 6stündiger Bestrahlung trat bei diesem Lebertran eine ganz dünne Hautbildung ein. Von den Untersuchungen von Schanz [12] wissen wir, daß das Licht die Struktur der Eiweißkörper verändert und die Eiweißkörper schwerer löslich werden, was wir nach den neuesten Untersuchungen von Siegel-Adolf Mona [13] bestimmt annehmen können. O. Schulz [14] hat auch in jüngster Zeit diese Gerinnung der Eiweißkörper unter der Wirkung der Strahlen in der Milch beobachtet und festgestellt. Also wahrscheinlich handelt es sich hier um eine Eiweißgerinnung, aber die Frage kann man damit nicht für geklärt gelten lassen. Es ist noch nötig, daß man dieses Häutchen nach der Löslichkeit und qualitativ untersucht. Ein Polimerisationsprodukt von verschiedenen Bestandteilen des Lebertrans kann auch hier vorliegen, das mit Beteiligung einer Oxydation sich verwickeln kann. Aber in sehr hoch erhitztem Lebertran beobachtet man dieses Häutchen nicht oder nach einer langen Bestrahlung sieht man nur eine kleine Spur. Es scheint mir so, daß dieses Häutchen aus geronnenem Eiweiß besteht, das Braunwerden des Lebertrans beim Hocherhitzen durch seine Verbrennung verursacht wird. Es ist aber auch möglich, daß an der Bildung dieses Häutchens die Oxydationsprodukte von den Estern der Sterine teilnehmen.

Um über die Natur dieser Säurebildung in den Ölen einen Überblick zu bekommen, unternahm ich die Bestrahlung chemisch reiner Ölsäure und des Trioleins. Geringere Säurebildung unter der Wirkung der U.V.-Strahlen bei Sesamöl war uns etwas überraschend. Deshalb war auch interessant und entscheidend zu untersuchen, wie sich ein reines Öl verhält.

Zuerst unternahm ich die Bestrahlung der Ölsäure. Bei der Messung unter Berücksichtigung aller möglichen Umstände habe ich 1 ccm Ölsäure in den früher benützten Bechergläsern bestrahlt. Vor der Bestrahlung wurde für 1 ccm 2mal genau dieselbe Anzahl von ccm $\frac{n}{10}$ KOH verbraucht: 30,55 ccm. Nach 3 Stunden Bestrahlung wurden 2mal wieder 30,6 ccm verbraucht, aber einmal nach 6 Stunden 29,55 ccm verbraucht. Also keine Vermehrung, vielleicht Abnahme der Säurezahl. Daher könnte man sich denken, daß bei der Oxydation gebildete Säure durch den photochemischen Abbau unter CO_2 Abspaltung oder auf irgend eine Art, wie bei den α-Oxysäuren festgestellt wurde, ihre sauren Valenzen verloren hat. Deswegen war die Feststellung des Gewichtes und der entstandenen Gase nötig. Leider war es weder durch jodometrische Titrationen, noch gasanalytische Bestimmungen mir möglich, das zu studieren.

Nachdem ich bei Ölsäure mit Titrationsmethode nichts Auffälliges erfahren konnte, bestrahlte ich ⟨chemisch reines Triolein von Merck⟩ das Triolein. 5 ccm Triolein wurde in früher benützten Bechergläsern verschieden lang bestrahlt. Vor der Bestrahlung zeigte sich das Triolein ganz neutral. Die Resultate sind folgende:

Bei Zimmertemperatur.

Zeit der Bestrahlung in Min.	0	60	120	180
Für 5 ccm Triolein verbrauchte $\frac{n}{10}$ KOH in ccm	0	0,05	0,08	0,15

Hier war die Vermehrung der Säure minimal. Eine proportionelle Steigerung war da. Ob diese Säurebildung auf einer Spaltung der Glyzeride in Fettsäure und Glyzerin beruht, wie in den Hand- und Lehrbüchern bei der Ranzigität die Entstehung der Säure neben Doppelbildungsspaltung ⟨K e l l e r, S c h m i d t [15]⟩ angenommen wird, hat ein großes wissenschaftliches Interesse. Darüber konnte ich in der Literatur keine Arbeit von rein wissenschaftlichem Standpunkt finden. Es müßte der Vorgang zunächst natürlich als eine Verseifung unter dem Einfluß der Luftfeuchtigkeit betrachtet werden, der vom Licht beschleunigt wird. Wie? Abgesehen von seinem Mechanismus, obwohl die Rolle des Lichtes gerade bei der

Verseifung höchst interessant ist und große wissenschaftliche Bedeutung hat, wurde nur der Verlauf der Säurebildung bei Triolein quantitativ untersucht. Dadurch konnte der exakte Beweis gegen überhaupt fermentative Wirkung erbracht und das Vorhandensein der anderen Katalysatoren erforscht werden.

Die Feststellung dieser wenn auch geringen Menge von Säure in Triolein durch Bestrahlung führte uns dazu zu fragen, wie dies zustande gekommen ist. Wir müßten durch verschiedene Untersuchungen feststellen, diesen Vorgang zu beschleunigen.

Das Wasser ist, wenn man den Vorgang als eine Verseifung auffaßt, ein notwendiger Faktor dieser Spaltung.

5 ccm Triolein wurde mit einigen Tropfen Wasser zusammen durchgeschüttelt, 1,5 Stunden bestrahlt, die entstandene Säuremenge verbrauchte 0,15 ccm $\frac{n}{10}$ KOH, also ungefähr doppelt so viel, wie ich bei dem Versuche ohne Wasserzusatz titriert hatte. Obgleich diese doppelte Vermehrung der Säurezahl zu beachten ist, hat das Wasser, im Grunde genommen, doch den Vorgang nicht beschleunigt. Nachdem ich gesehen hatte, daß die Säurebildung von Triolein auch unter Zusatz von Wasser die Geschwindigkeit bei Lebertran nicht erreicht hatte, mußte ich an die anderen, noch leichter oxydablen Bestandteile, die zwei dreimal ungesättigten Säuren des Lebertrans denken. Aus äußeren Gründen konnte ich aber alle diese Substanzen nicht bekommen und bestrahlen.

Außer diesen Möglichkeiten waren noch andere zu berücksichtigen, die in der Rachitistherapie im Laufe der Zeit eine große Rolle gespielt haben, nämlich die Wirkung des Phosphors, des Eisens und des Jodes bei der Oxydation des Lebertrans.

Die Beeinflussung der Säurebildung beim Vorhandensein des Phosphors habe ich nicht weiter untersucht, um nachher die Frage als Ganzes in den Vordergrund zu stellen. Nur sei erwähnt, daß Phosphor eine oxydable Substanz ist, die leicht oxydiert, wobei unter Mitwirkung des bei diesem Vorgang vom Phosphor ausgesandten ultravioletten Lichtes das Ozon entsteht, das wiederum Oxydation beschleunigt, andererseits können auch die Oxyde vom Phosphor unter die Wirkung der U.V.-Strahlen durch Zersetzung Oxydation katalytisch beschleunigen. Aus diesen theoretischen Möglichkeiten geht hervor, daß man beim Studium der katalytischen Wirkung des Phosphors mit ziemlich komplizierten Vorgängen zu rechnen hat.

Ich habe noch mehr auf Eisen und Jod Wert gelegt. Es ist schon bekannt, daß Eisen und Jod bei den meisten Oxydationen katalytisch beschleunigend wirken. Neuberg hat über Metallkatalysatoren bei der Photooxydation in der organischen Chemie wertvolle Arbeiten veröffentlicht. Bei der Photooxydation spielen eine große Reihe von Metallen eine sehr wichtige Rolle. Man muß in diesem Zusammenhang die sogenannten Sensibilisatoren nicht vergessen, wenn man sich nachher über den Mechanismus der Lichtwirkung überhaupt im ganzen klar sein will.

Aber es würde mich allein zu weit führen, wenn ich mich mit all diesen Katalysatoren bei der Säurebildung beschäftigt hätte. Wegen des praktischen Interesses habe ich nur den Einfluß des Eisens und Jods untersucht. Ein Tropfen alkoholischer Jodtinktur wurde 5 ccm Triolein zugesetzt, durchgeschüttelt und in demselben Becherglas bestrahlt. Ich konnte keinen merklichen Einfluß auf die Säurebildung feststellen. Aber ich muß hinzufügen, daß das zugesetzte Jod nach einer Stunde vollkommen verschwunden war, also zu der Doppelbindung addiert wurde. Wenn man aber Jod nicht als Jodtinktur, sondern in Pulverform dem Triolein zusetzte und bestrahlte, verschwand Jod nicht, aber es löste sich in Äther mit Alkoholmischung mit dem Fett zusammen auf, und bei der Titration, beim Alkalizusatz änderte sich allmählich die Farbe der Lösung; sie wurde immer heller und blasser, und beim neuen Zusatz von Phenolphtalein trat eine Violettfärbung ein. Der anfangs zugesetzte Indikator ist wirkungslos. Die Menge des zugesetzten Alkalis änderte sich je nach dem eine wie große Menge festes Jod man zugesetzt hatte; für eine große Menge Jod ist viel Lauge nötig gewesen. Ohne Bestrahlung und ohne Stehenlassen lief die Reaktion genau auf dieselbe Weise ab. Es war nicht möglich, den Verlauf der Reaktion zu verfolgen. Jod bildet ja mit Alkali Unterjodigesäure, die auf die Doppelbindung des Trioleins oxydierend wirkt, oder Jod lagert sich an die Doppelbindung und wird nachher mit Alkali als KJ abgespalten. Also es war mit dieser Methode nicht möglich, den Einfluß des Jods bei der Lichtwirkung festzustellen. Aber aus diesen Tatsachen ergibt sich, daß das Jod auf ungesättigte Verbindungen oxydierend wirkt. Außerdem ist in der organischen Chemie bekannt, daß Jod viele Lichtreaktionen beschleunigt.

Bei Eisen war die Untersuchung, die Feststellung der Säuremenge, auch sehr schwierig, weil bei der Anwendung der Eisensalze $Fe(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ ausfallen, die die Farbe des Indikators beeinflussen, wenn man auch von vorneherein die für diese Fällung nötige Menge $\frac{n}{10}$ KOH berücksichtigt hätte. Diese Schwierigkeit wurde dadurch überwunden, daß ich pulverisiertes Eisensalz dem Triolein zusetzte, nach der Bestrahlung das Ganze in reinem Äther auflöste und das Triolein von den Eisensalzen durch Filtrieren abtrennte und mit genügendem absolutem Alkoholzusatz titrierte. Es wurden folgende Untersuchungen mit Eisen vorgenommen:

1. Frisch vorbereitetes Eisenhydroxyd $Fe(OH)_3$ wurde dem 5 ccm Triolein zugesetzt und $1^1/_2$ Stunden bestrahlt. Dies beeinflußte die Säurebildung überhaupt nicht.

2. Frisch vorbereitetes Fe_2O_3 und Fe_3O_4 übten auch keinen Einfluß auf Säurebildung.

3. $FeCl_3$-Lösung, die vorher eingestellt war, übte auch keinen Einfluß.

4. $FeSO_4$-Pulver übte beim Triolein keinen Einfluß, aber beim Lebertran stieg die Menge der Säure auf das Doppelte der bei der Bestrahlung ohne Zusatz gebildeten Säuremenge. Die Zunahme der Säuremenge für 5 ccm Lebertran bei $1^1/_2$stündiger Bestrahlung beträgt ohne Zusatz 0,35, mit Zusatz 0,6 ccm $\frac{n}{10}$

Aber ich habe bei meinen Untersuchungen die Überzeugung gewonnen, daß die Wirkung des Eisens dadurch einfach ausgeschaltet war, daß das Eisenpulver zu Boden gesunken, von Öl umhüllt war und dadurch nicht mit dem Luftsauerstoff in Berührung kommen konnte. Deswegen konnte es weder von Licht noch von Sauerstoff angegriffen werden. Wenn man dafür sorgen könnte, daß der Lebertran während des Bestrahlens durch eine Schüttelmaschine geschüttelt würde, so daß die Eisenteilchen in der Schwebe blieben, hätte man sicherlich noch bessere Resultate erzielt.

Chemisch-theoretische Betrachtung dieser Vorgänge.

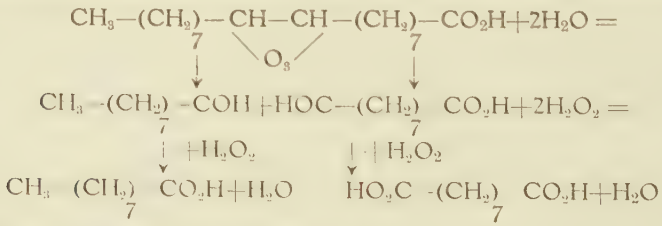
Wie ist es überhaupt möglich, daß die Strahlen in Ölen eine Säurebildung verursachen können? Es gibt hauptsächlich 2 Möglichkeiten, die zur Bildung der Säure Veranlassung geben können. Eine dritte Möglichkeit ist noch vorhanden, nämlich, daß die Cho-

lesterine, Alkohole, Aldehyde, Ketone und andere in Lebertran schon vorhandenen oder neu entstandenen Verbindungen durch die Wirkung der Strahlen in verschiedener Weise diese Säurebildung verursachen. Meiner Ansicht nach spielen die hier keine große Rolle. Es kommt eher in Frage:

1. hydrolytische Spaltung der Fettsäure Ester und anderer Ester;
2. Oxydation der ungesättigten Fettsäuren.

Es kann aus meinen Untersuchungen mit aller Exaktheit der Schluß nicht gezogen werden, daß hier bei der Entstehung der Säuren eine photohydrolytische Spaltung der Fettsäure Ester die Hauptrolle spielt. Wie wir aber aus den Untersuchungen von A. Benrath [17] wissen, wird das Methylessigester durch Lichtwirkung in wässeriger Lösung verseift. Um hier eine genaue Entscheidung zu bringen, mußte man den Ester einer derselben gesättigten und ungesättigten Fettsäuren rein ohne Zusatz irgend einer Substanz bestrahlen.

Da wir aber nach der Theorie von Photoaktivität und Ranzigität mit der Bildung H_2O_2 und anderer Peroxyde zu rechnen haben, müssen wir bei der Oxydation der ungesättigten Säuren auch daran denken. Die bei der Photoaktivität erwähnten Forscher hatten ja eine Abnahme der Jodzahl festgestellt. Diese Tatsache allein verlangt und beweist, daß diese Doppelbindung-Spaltung an der Säurebildung beteiligt ist. Wahrscheinlich verläuft diese Doppelbindungs-Spaltung nach Tschirch und Barban unter der Berücksichtigung der katalytischen Wirkung des Wassers nach Harries [18] so:



Nach diesem Schema wirkt Wasser katalytisch, was eigentlich mit der Feststellung »Spuren von Wasser« bei der Ranzigität der Fette sehr gut übereinstimmt.

Bevor die Verhältnisse mit Wage und gasanalytisch auch durch Isolierung qualitativ und quantitativ nicht festgestellt sind, müssen wir annehmen, daß hier die beiden Reaktionen in einem ganz be-

stimmten Verhältnis in Abhängigkeit von äußeren und inneren verschiedenen Bedingungen mitspielen.

In Lebertran kommen sicher noch andere Stoffe in kleiner Menge vor, welche bei der Oxydation des Lebertrans unter Umständen sich beteiligen können, wie z. B. die die oben erwähnte gelbe Färbung verursachenden oxyzyklischen Verbindungen.

Wenn wir die bekannte Tatsache vor Augen behalten, daß die U.V.-Strahlen sowohl die Moleküle zu zersetzen, als auch sie aufzubauen imstande sind, müssen wir uns vorstellen, daß die Verhältnisse nicht streng nur in diesen beiden Richtungen verlaufen können. Hierbei wird das gebildete H_2O_2 unter direkter Wirkung der U.V.-Strahlen sofort zersetzt, welches theoretisch zur Ozonbildung Veranlassung geben könnte. Andererseits aber kann man sich schwer vorstellen, daß der atomare Sauerstoff, der von leicht oxydierbaren Substanzen sehr in Anspruch genommen ist, die Ozonbildung verursachen könnte. Also die Bildung des Ozons müssen wir direkt den U.V.-Strahlen zuschreiben. Sowohl seine Zersetzung als auch seine Bildung sind nach E. Warburg ziemlich anschaulich zu erklären. Neuerdings wurde wieder die prozentuale Bildung des Ozons in der Luft bei Quecksilberlampe und seine Wirkung auf die Atmung von J. Dadlez [20] untersucht. Aus diesen Tatsachen geht hervor, daß für die Bildung des Ozons und Ozonids andere Möglichkeiten nicht nötig sind. Es ist immer anzunehmen, daß, wo U.V-Strahlen oder u.v.-strahlhaltiges Licht vorhanden sind, immer die Bedingung zur Ozonbildung geschaffen ist, wenn auch Sauerstoff gegenwärtig ist.

Ist man berechtigt, anzunehmen, daß das Ozonanlagerungsschema bei direkter Wirkung des Ozons auf Doppelbindung ohne Bestrahlung auch unter dem Einfluß der U.V.-Strahlen richtig ist? Kann denn der durch die zersetzende Wirkung der U.V.-Strahlen freigewordene atomare Sauerstoff nicht direkt in einem anderen Sinne wirken? z. B. im Sinne von Porges, Klokmann und Freudenberg [21].

$$\begin{array}{ccccc} R & - & CH & - & CH & - & R \\ & & | & & | & & \\ & & H & & OH & & \end{array}$$

oder im Sinne der Baeyer'schen Reaktion mit alkalischer $KMnO_4$-

Lösung an Doppelbindungen, wie man in der chemischen Literatur ganz allgemein annimmt:

$$\begin{array}{ccccccc} R & - & CH & - & CH & - & R \\ & & & & & & \\ & & OH & & OH & & \end{array}$$

Das Entstehen dieser Verbindungen, die bei »Oxylebertran« eine Rolle gespielt haben, habe ich nicht weiter untersucht. Dazu war ja Isolierung und Indentifizierung nötig. Es ist aber sehr wahrscheinlich anzunehmen, daß sie bei meinen Titrationen keinen Einfluß ausüben konnten. Aber ihre Feststellung wäre für die Untersuchungen des Stoffwechsels unter dem Einfluß der Strahlen sehr wertvoll, weil sie leicht oxydabel sind.

Der Verbrauch der Alkalimenge bei der Titration kann auch von Eiweißkörpern beeinflußt werden. Pauli und Fernau [22] nehmen an, daß hier eine Umlagerung stattfindet:

$$\langle 1\rangle \quad \begin{array}{ccccc} - & C & - & N & - \\ & \| & & | & \\ & O & & H & \end{array} \qquad \cdot \qquad \langle 2\rangle \quad \begin{array}{ccccc} - & C & = & N & = \\ & | & & & \\ & OH & & & \end{array}$$

Dieser Vorgang kann bei meiner Feststellung nur eine geringe Rolle spielen, denn die Öle enthalten ja sehr wenig Eiweißverbindung.

Nach diesen Betrachtungen bleibt noch übrig, die Rolle des Katalysators in Erwägung zu ziehen. Die Wirkungsweisen der Katalysatoren sind ja meistens unbekannt, aber die Wirkung des Eisens, des Jods und auf die oxydativen Vorgänge sind in der organischen Chemie bekannt. O. Warburg [23] hat bei den meisten physiologisch wichtigen oxydativen Vorgängen die Gegenwart des Eisens, überhaupt eines Metalls (auch in geringen Mengen) nachgewiesen, die neuesten Untersuchungen von H. Wieland [24] zeigen, daß die Wirkungsweise des Eisens bei allen Oxydationen noch in kein einheitliches Schema zusammengefaßt werden kann.

Bei den Untersuchungen über Oxylebertran hatten Freudenberg und Klokmann unter Anwendung von H_2O_2 als Oxydationsmittel den katalytischen Einfluß des Ferro- und Uranylsalzes besonders aber Osmiumsäure festgestellt und in Anwendung gebracht. Chromsäure und Hämoglobin waren dafür im Vergleich mit den schon erwähnten nicht gleichwertig, aber doch beeinflußt sie den Vorgang katalytisch. Die entstandenen Produkte bestanden aus den Oxyfettsäuren. Sie haben die Oxyfettsäuren nicht isoliert und

identifiziert. Sie erschließen ihr Vorhandensein aus dem Verschwinden der Doppelbindung, aus der Steigerung der Azetylverseifungszahl und aus dem Mehrverbrauch des Alkali, welches zur Neutralisation der Fettsäure nötig war. Sie nehmen an, daß es sich hier um eine Anlagerung der ‹-OH› Gruppe an die Doppelbindung handelt, also eine Bindung der Oxyfettsäure stattfindet. Ob hier bei der Photo-oxydation der Öle auch solche Verbindungen entstehen, muß noch entschieden werden. Aus dieser Bemerkung geht hervor, daß es ohne Analyse nicht leicht ist, zu sagen, ob die entstandenen Produkte bei Bestrahlung ohne und mit Katalyse dieselben sind. Es ist aber möglich, daß der Vorgang etwas anders verläuft.

Im Anschluß an meine Arbeiten habe ich auch die Löslichkeit der entstandenen Säure in Wasser zu prüfen versucht, indem ich bestrahlten Lebertran mit destilliertem Wasser geschüttelt, im Scheidetrichter bis zur Klärung stehengelassen, die Hälfte von dem Extrakt habe ich titriert, es wurde nur 0,05 ccm $\frac{n}{10}$ KOH verbraucht, obwohl die Vermehrung der Säure innerhalb einer Stunde 0,2 sein müßte, also das Lebertranextrakt reagiert nach wie vor der Bestrahlung sauer (Hess, Vollmer, Koeppe). Aber der Hauptteil der bei der Bestrahlung entstandenen Säuren gehört hauptsächlich zu den in Wasser unlöslichen Säuren. Ob die unlösliche Säuremenge durch weitere Bestrahlung weiter steigt, habe ich nicht untersucht.

Also aus meinen Untersuchungen und diesen Überlegungen geht hervor: die beschleunigte Säurebildung unter der Wirkung der U.V.-Strahlen im Lebertran beruht darauf, daß Lebertran mehr als Sesamöl ungesättigte leicht oxydierbare Fettsäuren und andere Bestandteile enthält. Es ist auch möglich, daß sein hoher Gehalt an Eisen, Jod, Mangan, auch dabei eine Rolle spielt.

Wenn man sich die Tatsache vor Augen hält, daß die Öle bei der direkten Bestrahlung mit Höhensonne eine Änderung aufweisen, welche in Gegenwart von Katalysatoren eine Steigerung erfährt, kann man die Frage stellen, ob im Körper, in den äußeren Haut-Kapillaren usw. diese Wirkung nicht auch in Erscheinung tritt. Die Fette in den Zellen und in den Kapillaren sind direkt unter den Einfluß der Strahlen gestellt, wo ihre Oxydation nicht nur durch den in die Haut eindringenden Luftsauerstoff geschehen kann, aber auch durch den Sauerstoff, der durch Zersetzung unter dem Einfluß von U.V.-Strahlen aus leicht zersetzbaren Verbindungen wie Hämo-

globin frei wird. Sicher ist, daß die Oxydation des Fettes im Blut und in den Zellen unter der Wirkung von U.V.-Strahlen, von Eisen und von Hämoglobin katalytisch beschleunigt wird. Durch die Beschleunigung der Oxydation durch Strahlen können Stoffwechselstörungen beeinflußt werden. Viele Vorgänge bei der Bestrahlung sind aus dieser Wirkung zu erklären, es braucht aber diese Wirkung der Strahlen nicht nur auf Fette beschränkt zu sein. Die U.V.-Strahlen sind imstande, die meisten organischen Substanzen zu zersetzen, umzulagern, abzubauen, zu oxydieren, auch aufzubauen und zu polimerisieren.

Außer dieser direkten Wirkung üben die U.V.-Strahlen eine indirekte Wirkung aus. Sie können auf die peripheren Nervenendigungen einwirken, dieser Reiz das Zentralsystem erregen, dadurch eine Wirkung auf den Stoffwechsel ausüben. Sie können aber auch durch die durch ihre direkte Wirkung entstandene Stoffe als Reizstoffe auf das Zentralsystem oder auf einzelne Organe oder Organsysteme wirken (Mond [25]). Vom Zentralsystem aus können wiederum die anderen Körperfunktionen beschleunigt oder verlangsamt werden.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß die von der unter der Wirkung der Strahlen durch Oxydation entstandenen Säuren und CO_2 verursachte Vermehrung der [H]Konzentration auf das Atmungszentrum wirkt, wodurch eine Beschleunigung der Atmung zustandekommt. Dadurch tritt eine Umsatzsteigerung in den Vordergrund. Aber diese organischen Säuren und CO_2 können nicht lange im Blut, im Körper bleiben, sie müssen gleich ausgeschieden werden. Auf diese Weise gelingt uns auch eine Ursache für Aziditätserhöhung nach der Bestrahlung im Harne zu finden (Essinger und György). Diese direkte Oxydationsbeschleunigung, Zersetzung durch U.V.-Strahlen besonders der organischen Substanzen kann unter bestimmten anorganischen Katalysatoren im Körper weiter eine sehr große Rolle spielen. Der verlangsamte Fettstoffwechsel bei Rachitikern, Kohlenstoffwechselstörungen bei Diabetikern wird durch direkte und indirekte Wirkung, wie bei vielen anderen Fällen, beeinflußt. Azetonausscheidung bei Diabetikern kann durch U.V.-Strahlen, durch oxydatives Eingreifen vermindert werden, Azeton wird weiter abgebaut oder überhaupt nicht zur Bildung gebracht.

Ich möchte nochmals zum Schluß darauf zurückkommen, daß die Wirkung der Strahlen auf Fette und Fettstoffwechsel bisher sehr wenig untersucht ist, obwohl eine weitgehende Wirkung, worauf ich

in meiner Arbeit in verschiedener Richtung aufmerksam zu machen versucht habe, zu beobachten ist.

Zusammenfassung.

Bei der Bestrahlung des Lebertrans, des Sesamöls und Trioleins durch U.V.-Strahlen beobachtet man:

1. die Öle werden durch Bestrahlung sauer, die verschiedenen Öle zeigen verschiedene Geschwindigkeit der Säurebildung, Lebertran viel, Sesamöl wenig, Triolein ganz wenig;
2. die Vermehrung der Säurebildung ist der Bestrahlungsdauer annähernd proportional;
3. je größer die bestrahlte Fläche ist, desto größer ist die Vermehrung der Säure. Die Höhe der vorgelegten Lebertransäule hat gar keinen Einfluß;
4. die Temperatur hat keinen bedeutenden Einfluß auf die Säurebildung;
5. von der Intensität des Brenners ist die Menge der gebildeten Säure abhängig;
6. eine fermentative Fettspaltung spielt keine Rolle, auch nicht organische Oxydationsfermente;
7. Wasserzusatz beschleunigt den Vorgang der Säurebildung etwas;
8. Jod greift die Doppelbindung an. Mit Alkalizusatz läuft diese Reaktion noch schneller. Die Vermehrung der Säure bei dieser Wirkung ist mit der von mir benutzten Methode nicht einwandfrei festzustellen;
9. Eisenoxyde Fe_2O_3, Fe_3O_4 und Hydroxyd $Fe(OH)_3$ haben auf die Säurebildung keinen Einfluß. Ferrichlorid hat auch keinen, Ferrosulfat steigert die Säurebildung etwas;
10. aller Wahrscheinlichkeit nach handelt es sich um eine Oxydation der ungesättigten Säuren neben einer photohydrolytischen Verseifung.

Literatur.

1. Keller, O., im ⟨Handbuch der praktischen Pharmazie von Thoms, 1924⟩ Bd. 3, Teil 1.
2. Bömer, A., im ⟨Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden von Abderhalden, 1925⟩.
3. Haffner und Pulewka, Klin. Wochenschr. Nr. 45, 1926.
4. Swenson, T., Möllerström, Jak., Acta radiol., Bd. 8, Heft 2, 1927.
5. Krizenecky, nach »Berichte der ges. Physiol. von Rona«, Bd. 43, S. 340, 1928. Krizenecky-Ponomarenko, nach »Berichte der ges. Physiol. von Rona«, Bd. 43, S. 403, 1928.
6. Stritesky, Biochem. Zeitschr., Bd. 187, S. 388, 1927.
7. Koeppe, Archiv für Kinderheilkunde 74, 109, 1926 ⟨1. Mitteilung⟩, 74, 242, 1926 ⟨3. Mitteilung⟩.
8. Hess, A. F., Jahrbuch f. Kinderheilkunde 39, 395, 1925.
9. Vollmer, H., Biochem. Zeitschr. 174, 1926, 172, 1926 und Serebrijski, 176, 1926.
10. Schimkus, B., Archiv f. exper. Path. und Pharm. 121, 1927.
11. Tschirch, A. und Barban, Chem. Umschau aus dem Gebiete d. Fette usw. 31, 1922.
12. Schanz, Arch. f. ges. Physiol., Bd. 170, 1919.
13. Siegel, Adolf-Mona, Biochem. Zeitschr. 186, 1924.
14. Schultz, Ottokar, Zeitschr. f. Fleisch- u. Milchhygiene, 37 Hefte, 8, 11, 13, 1927.
15. Schmidt, Ausführl. Lehrb. der pharmaz. Chemie, Bd. 2, 1922.
16. Neuberg, C., Biochem. Zeitschr. 71, 271, 1915, 67, 39, 62, 1914, 13, 305, 1908.
17. Benrath, Annalen d. Chemie 382, 1911.
18. Harries, Berichte d. chem. Gesellschaft 37, 839, 1904, 39, 2844, 1906. Harries und Thieme, Annalen der Chemie 343, 356, 1905.
19. Warburg, E., Zeitschr. f. Elektrochemie 26, 54, 1922.
20. Dadlez, J., cpt. rend. hebdom. des Séances de l'acad. de Sciences, Band 185, Nr. 1, S. 89, 1927.
21. Glokmann und Freudenberg, Jahrbuch f. Kinderheilk. 78, 1913, 79, 1914.
22. Pauli und Fernau, Kolloidzeitschr. 30, 1922.
23. Warburg, O., Über die katalyt. Wirkungen d. lebend. Substanz, 1928.
24. Wieland, Annalen der Chemie 457, 1, 1927.
25. Mond, Pflügers Archiv 200, 374, 1923.
    Houben, im ⟨Handbuch »die Methoden d. organ. Chemie«⟩, Bd. 2, 1923.
    Plotnikow, Lehrbuch der Photochemie, 1920.
    Essinger und György, Biochem. Zeitschr. 149, 344, 1924.
    Rhotmann, Strahlentherapie 25, 464, 1927.
    Lippmann, im »Ergebnisse d. Strahlenforschung«, Bd. 3, 1928.
    Krötz, im »Ergebnisse der Strahlenforschung«, Bd. 2, 1925.

Lebenslauf.

Ich, Saib Ragib, wurde geb. am 13. 3. 1903 zu Konia (Türkei) als Sohn des Lehrers Mehemed Ragib und seiner Ehegattin Atie Ragib, geb. Achmed. Meine Schulausbildung erhielt ich auf dem Lyceum zu Konia und dort erwarb ich am 1. 6. 1922 das Reifezeugnis. Nachher studierte ich ein Semester an der Universität Konstantinopel Medizin. Am 1. November 1923 bin ich in der medizinischen Fakultät und am 1. November 1924 auch in der philosophischen Fakultät der Universität Gießen immatrikuliert worden. Vom 1. 11. 1927 bis 1. 11. 1928 habe ich zwei Semester an der Universität Bonn Medizin, Chemie und Physik studiert, wo ich auch mein chemisches zweites Verbandexamen ablegte. Seit Anfang des Wintersemesters 1928/29 bin ich wieder an der Universität Gießen immatrikuliert.

Zum Schluß möchte ich Herrn Professor Dr. Koeppe, der mich bei meinen Arbeiten mit seinem Rat unterstützt hat, meinen herzlichsten Dank aussprechen.